

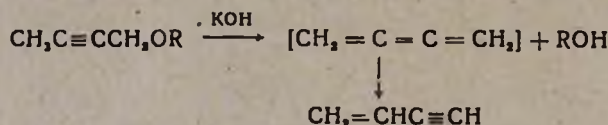
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян и Ш. Л. Миджоян

Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами

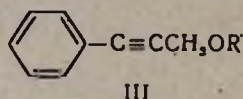
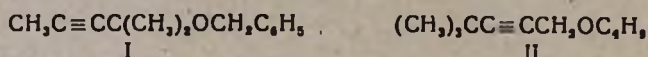
II. Исследование реакции 1,4-расщепления эфиров с бутин-2-ильным радикалом

Ранее [1] одним из нас было показано, что эфиры с бутин-2-ильным радикалом при нагревании с едким кали претерпевают своеобразное расщепление, в результате которого образуется винилацетилен. Предполагалось, что отщепление спирта происходит из положений 1,4.



где R = алкил или арил

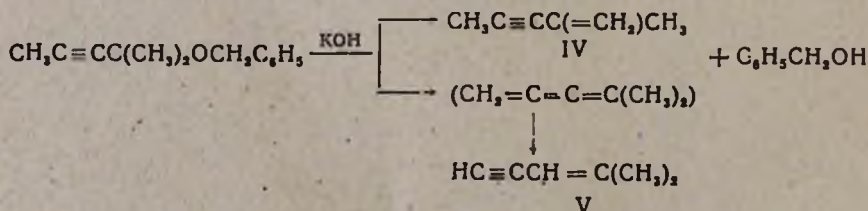
Для подтверждения наших взглядов были синтезированы и подвергнуты воздействию едкого кали следующие эфиры:



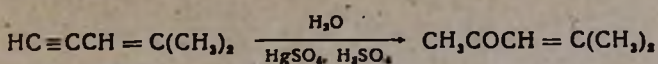
где R = C₂H₅; C₄H₉

Все эфиры синтезированы впервые.

При расщеплении соединения (I) допускались две возможности отщепления бензокси-группы с водородом—из положений 1,4 или 4,5:



В результате расщепления получается только один углеводород, физические константы которого совпадают с указанными в литературе для 4-метилпентен-3-ина-1 (V). Кроме того, этот углеводород под действием реактива Илосвая полностью превращается в ацетиленид меди, а при гидратации образует окись мезитила [2]:



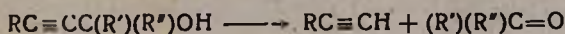
Значительная часть отщепляющегося бензилового спирта в условиях реакции превращается в бензойную кислоту с выделением водорода вследствие дегидрирования и окисления под действием щелочи.

Таким образом, результатом реакции 4-метил-4-бензоксипентина-2 (I) с едким кали является продукт 1,4-расщепления.

Как и следовало ожидать, эфиры строения (II) и (III), лишенные водорода в положении 4 в ацетиленовом радикале, не подвергаются расщеплению при нагревании с порошкообразным едким кали.

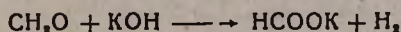
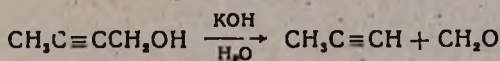
Указанные факты позволяют заключить, что при расщеплении эфиров бутин-2-ола-1 атомы водорода в положении 1 не играют роли. Кроме того, при наличии возможностей 1,2- и 1,4-расщепления, которые имеются в соединении (I), происходит отщепление спирта только из положений 1,4.

Как известно, в случае ацетиленовых спиртов (как и гликолей) действие порошкообразного или водного едкого кали (или другого щелочного агента) вызывает совершенно иной вид расщепления:

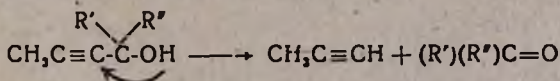


где R, R', R''=H, алкил или арил

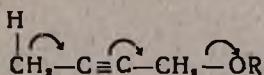
Аналогичные результаты получены при расщеплении ацетиленового спирта с бутин-2-ильным радикалом, т. е. бутин-2-ола-1. При действии едкого кали бутинол расщепляется на метилацетилен и формальдегид. Последний в условиях реакции превращается в муравьинокислый калий с выделением водорода [3]:



По нашему мнению, указанное расщепление ацетиленовых спиртов и гликолей является результатом миграции гидроксильного водорода к углероду с тройной связью, в результате чего происходит расщепление цепи углеродных атомов:



Замена гидроксильного водорода алкильным или арильным радикалом препятствует протеканию данной реакции. Однако наличие атомов водорода в положении 4, сильно протонизированных влиянием ацетиленовой связи, сопряженной с алкоксильной (или ароксильной) группой, в бутин-2-ильном радикале у эфиров бутинола и его гомологов открывает возможность 1,4-отщепления молекулы спирта, как это указывалось выше:



Неудачную попытку Буховца [4] расщепить диэтиловый эфир тетрафенилбутиндиола спиртовым раствором щелочи можно объяснить именно отсутствием атомов водорода как у кислорода, так и у четвертого атома углерода.

Экспериментальная часть

Синтез 4-метил-4-бензоксипентина-2. К 25,2 г (0,45 моля) едкого кали прибавлялось 30 г (0,3 моля) 4-метилпентин-2-ола-4 (синтезированного из метилацетилен и ацетона действием едкого кали известным методом [5]; т. кип. $129-133^{\circ}$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4422; d_4^{20} 0,9876) и 38 г (0,3 моля) хлористого бензила. Смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане при температуре $55-65^{\circ}$ в течение 9 часов (при нагревании выше 65° , как это было показано отдельным опытом, происходит расщепление метилпентинола под действием едкого кали на исходные продукты—метилацетилен и ацетон). После обработки продуктов реакции водой и сушки выделенного масляного слоя получено 37,1 г бензилового эфира 4-метилпентин-2-ола-4, кипящего в пределах $128-133^{\circ}$ при 24 мм. Физические константы, данные анализа и выход приведены в таблице.

Синтез 1-этокси-3-фенилпропина-2. На реактив Гриньяра, полученный из 24 г металлического магния и 109 г (1 моль) бромистого этила в 150 мл абсолютного эфира, прибавлялось 102 г (1 моль) фенилацетилен (по каплям в течение 5,5 часов). На полученный таким образом фенилацетиленмагнийбромид в присутствии 0,1 г CuCl в течение 5 часов при температуре кипения реакционной смеси прибавлялось 94,5 г хлорметилэтилового эфира (т. кип. 79° при 680 мм), растворенного в равном объеме абсолютного эфира. После прибавления всего количества хлорметилового эфира перемешивание продолжалось еще 1 час. Смесь оставлялась на ночь, обрабатывалась ледяной водой, выделенное масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к отделенному маслу. После сушки над безводным сернокислым натрием и отгонки эфира фракционной перегонкой было выделено 38,7 г 1-этокси-3-фенилпропина-2 с т. кип. $111-113^{\circ}$ при 10 мм. Физические константы, данные элементарного анализа и выход приведены в таблице.

Синтез 1-бутокси-3-фенилпропина-2 осуществлен аналогично синтезу 1-этокси-3-фенилпропина-2. На реактив Гриньяра, полученный из 20,9 г (0,87 г-ат.) металлического магния и 95,8 г бромистого этила, прибавлялось 88,6 г (0,87 моля) фенилацетилен, а затем 94,5 г (0,87 моля) хлорметилбутилового эфира (т. кип. 128° при 680 мм). Выделено 56,4 г 1-бутокси-3-фенилпропина-2 с т. кип. $147-149^{\circ}$ при 17 мм. Физические константы, данные элементарного анализа и выход приведены в таблице.

Синтез 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2. На реактив Гриньяра, полученный из 14,6 г (0,6 г-ат.) металлического магния и 66,5 г (с

Ацетиленовые эфиры	Т. кип. в °C/мм	Выход в %	Эмпирическая формула
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	128—133/24	70,2	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$
 - $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	111—113/10	23,3	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$
 - $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	147—149/17	34,4	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$
$\text{CH}_3)_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	57—57,5/4	51	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$

Таблица

n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		А н а л и з в %			
		найдено	вычислено	С		Н	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,5070	0,9596	58,19	58,27	82,76	82,97	8,44	8,51
1,5404	0,9982	51,17	49,04	82,80	82,50	6,90	7,50
1,5339	0,9737	60,12	58,27	82,87	82,97	8,52	8,51
1,4290	0,8210	52,73	52,64	79,31	78,56	11,69	11,90

10%-ным избытком) бромистого этила в 100 мл абсолютного эфира, по каплям прибавлялось 50 г (0,61 моля) *трет*-бутилацетилена (т. кип. 37,7° при 680 мм). Во избежание потери *трет*-бутилацетилена капельная воронка была присоединена через тройник к обратному холодильнику, присоединенному к реакционной колбе и охлаждаемому до 0°. При подаче *трет*-бутилацетилена наблюдалось сильное саморазогревание. Охлаждением водяной баней температура реакционной смеси поддерживалась не выше 32°. После подачи всего углеводорода (в течение 4,5 часов) на полученный *трет*-бутилэтилмагнийбромид в присутствии 0,1 г CuCl подавалось 74,7 г (0,61 моля) хлорметилбутилового эфира, смешанного с равным объемом эфира. Дальнейшее проведение реакции, обработка и выделение эфира аналогичны получению предыдущих эфиров. Выделено 52,8 г 1-бутоксн-4,4-диметилпентина-2 с т. кип. 57—57,5° при 4 мм. Физические константы, данные элементарного анализа и выход приведены в таблице.

Строение полученного эфира было подтверждено ИК-спектром, полученным на приборе ИКС-14. При этом были обнаружены полосы поглощения при 2257 см⁻¹ (тройная связь), 1458 см⁻¹ (CH₃-группа), 1120 см⁻¹ (C—O—C-связь)*.

Расщепление 4-метил-4-бензоксипентина-2. В колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и дефлегматором с короткой насадкой, присоединенной к прямоточному холодильнику с приемником, отвод которого соединен с газгольдером, к 42 г (0,75 моля) порошкообразного едкого кали при перемешивании добавлялось по каплям 47 г (0,25 моля) 4-метил-4-бензоксипентина-2. Смесь постепенно нагревалась на водяной бане. При 120° началась отгонка легкокипящей жидкости (показание термометра в дефлегматоре 78—79°). После замедления отгонки продукта температура реакционной смеси постепенно повышалась до 160°; реакция велась до прекращения отгонки жидкости. В колбе оставалась густая, затвердевшая на стенках масса. В ходе нагревания выделяется и водород, который был собран в газгольдере. Собрано 3 л водорода (0°, 760 мм). При повторной перегонке отгона получается 15,7 г однородного вещества, кипящего при 78—79° при 680 мм.

Оставшаяся в реакционной колбе масса обрабатывалась водой, масляный слой после сушки над сернокислым натрием фракционировался. Выделено 4,65 г вещества с т. кип. 127—130° при 23 мм; n_D^{20} 1,5065; d_4^{20} 0,9589, являющегося исходным эфиром, и 6,7 г бензилового спирта с т. кип. 201—202°; n_D^{20} 1,5395; d_4^{20} 1,0420.

Из водного слоя, после подкисления разбавленной серной кислотой и экстрагирования эфиром, выделено 17,7 г кристаллов бензойной кислоты с т. пл. 122° (после перекристаллизации из эфира).

Определение физических констант и элементарный анализ полученного углеводорода показали: т. кип. 78—79° при 680 мм; n_D^{20} 1,4504; d_4^{20}

* Спектр снят в Ереванском филиале ВНИИСК Э. Ажанджяном.

0,7648. M_{RD} найдено 28,13, вычислено для C_6H_8 $|\equiv 27,44$ (допустимая экзальтация молекулярной рефракции для ениновых углеводов равняется единице [6]).

Найдено %: С 89,76; Н 10,16

Для C_6H_8 . Вычислено %: С 90,00; Н 10,00.

Физические константы близки к данным, приведенным в литературе для углеводорода 4-метилпентен-3-ина-1 [2].

Вещество действием раствора Илосвая полностью превращается в желтый ацетиленид меди. Из 10 г вещества после промывки эфиром и сушки получено 17,1 г ацетиленида, что составляет 95,4% теории. После отгонки эфира, применяемого для промывки, в колбе не оказалось остатка.

Гидратация углеводорода в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты по известной прописи [7] приводит к окиси мезитила с т. кип. 125° при 680 мм; n_D^{20} 1,4471; d_4^{20} 0,8787; получен семикарбазон с т. пл. 163°. Физические константы полученной окиси мезитила и температура плавления ее семикарбазона соответствуют приведенным в литературе данным [8].

Выход углеводорода 4-метилпентен-3-ина-1 (α,α -диметилвинилацетилен), считая на израсходованный при расщеплении 4-метил-4-бензоксипентин-2, составляет 89,2% теории. Выход выделенного бензилового спирта 27,5%.

Количество бензилового спирта, превращенного в бензойную кислоту, 15,1 г, что соответствует 62,1% выходу бензилового спирта.

Выход бензойной кислоты (17,1 г), считая на невыделенное количество бензилового спирта (18,6 г), составляет 89,9%.

Выяснение возможности расщепления 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2. В круглодонной двухтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, конец которого соединен со счетчиком, бралось 14 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали и 33,6 г (0,2 моля) 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2. Смесь при перемешивании нагревалась на масляной бане в течение 5,5 часов при постепенном повышении температуры от 100 до 150°. При этом выделения легколетучих жидкостей и газов не наблюдалось. Продукт в колбе потемнел. Реакционная смесь обрабатывалась водой, масляный слой отделялся и водный слой экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт присоединялся к маслу. После сушки и отгонки эфира перегонкой выделено 27,6 г вещества с т. кип. 57—59° при 4 мм; n_D^{20} 1,4293; d_4^{20} 0,8300, которое является исходным 1-бутокси-4,4-диметилпентином-2. В перегонной колбе осталось около 3 г вещества черного цвета.

Сравнение ИК-спектров 1-бутокси-4,4-диметилпентина-2 до и после опыта показало их идентичность.

Выяснение возможности расщепления 1-этокси- и 1-бутокси-3-фенилпропинов-2. Аналогично опыту с 1-бутокси-4,4-диметилпен-

тином-2 47 г (0,25 моля) 1-бутокси-3-фенилпропина-2 нагревались с 18,5 г (0,33 моля) порошкообразного едкого кали.

В результате получено обратно 39,1 г исходного эфира с т. кип. 146—149° при 17 мм; n_D^{20} 1,5329 и смолистый остаток в колбе—2,4 г.

Аналогичные результаты получены и при действии порошкообразного едкого кали на 1-этокси-3-фенилпропин-2.

В ы в о д ы

1. Для изучения открытой ранее реакции 1,4-расщепления эфиров с бутин-2-ильным радикалом синтезированы и подвергнуты действию едкого кали эфиры, содержащие радикал с тройной связью в β, γ -положении.

2. Установлено, что при нагревании 4-метил-4-бензоксипентина-2 с порошкообразным едким кали получается углеводород винилацетиленового ряда, являющийся результатом 1,4-расщепления.

Эфиры, лишенные водородных атомов у четвертого углерода, в соответствующих условиях не подвергаются расщеплению.

3. Таким образом, при расщеплении эфиров, содержащих бутин-2-ильный радикал, атомы водорода, стоящие в положении 1, не играют роли. Кроме того, если в эфире есть возможность как 1,4-расщепления, так и расщепления 1,2, то отщепление молекулы спирта происходит только из положений 1,4.

Ереванский филиал

Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука

Поступило 12 IX 1963

Գ. Մ. Մկրյան և Շ. Լ. Միջոյան

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

II. Բուտին-2-ի ադիկալ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման
ռեակցիայի հետազոտությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Դեռ 1948 թ. հայտնաբերված բուտին-2-ի ադիկալ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման ռեակցիայի հետազոտման նպատակով սինթեզված են β, γ -դրոթյամբ ացետիլենային կապ պարունակող չորս եթերներ և ենթարկված են փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությանը:

Ցույց է տրված, որ 4-մեթիլպենտին-2-իլ-բենզիլ եթերը փոշի կալիումի հիդրօքսիդի հետ տաքացնելիս ստացվում է միայն 1,4-ճեղքման արդյունքը հանդիսացող վինիլացետիլենային ածխաջրածին՝ 4-մեթիլպենտեն-3-ին-1-ը: Մյուս եթերները (1-ալկոքսի-3-ֆենիլպրոպին-2-ը և 1-ալկոքսի-4,4-դի-մեթիլպենտին-2-ը), որոնք զրկված են չորրորդ ածխածնի մոտ ջրածնի ատոմներից, համապատասխան պայմաններում ճեղքման չեն ենթարկվում:

Նշված փաստերը թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ բուտին-2-ի ռադիկալ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման ժամանակ 1-դիրքում կանգնած ջրածնի ատոմները ոչ մի դեր չեն կատարում: Միաժամանակ ապացուցված է, որ երբ ացետիլենային ռադիկալ պարունակող եթերը ունի ինչպես 1,4, ալնպես էլ 1,2 ճեղքման հնարավորություն, ապա սպիրտի մոլեկուլի պոկումը տեղի է ունենում միայն 1,4-դիրքից:

1,4-Ճեղքման ռեակցիայի հնարավորությունը պայմանավորված է չորրորդ աստիճանի մոտ կանգնած ջրածնի ատոմների որոշակի արտահայտված պրոտոնիզացիայով, որը հետևանք է ակօքսի խմբի հետ զուգակցված ացետիլենային կապի ազդեցության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР 9, 111 (1948).
2. Б. С. Купин, А. А. Петров, Труды Ленинградского технологического института им. М. В. Ломоносова 80, 70 (1960) [РЖХ 1961, 12Ж72].
3. Г. М. Мкрян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 4, 79 (1947); Г. М. Мкрян, В. О. Ба-
баян, Н. А. Папазян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 5, 17 (1952).
4. С. В. Буховец, ЖОХ 11, 1046 (1941).
5. А. И. Захарова, ЖОХ 17, 686 (1947).
6. N. F. Anzilotti, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc. 61, 572 (1939); G. H. Jeffery, A. J.
Vogel, J. Chem. Soc. 1948, 674.
7. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ 13, 1464 (1940).
8. F. J. Wilson, I. M. Hellbron, J. Chem. Soc. 103, 377 (1913).